УДК 543.311;57.014

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО РЕГИОНА

Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, Н.В. Видяйкина, Ф.Х. Фриммел*, Г. Метревели*, М. Делай*

Томский политехнический университет
E-mail: lab024@yandex.ru
*Университет Карлсруэ им. Фридерициана, Германия
E-mail: fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe

Показано, что в подземных водах Западно-Сибирского региона образование коллоидных систем обусловлено взаимодействием $Fe(OH)_3$ с растворенными органическими веществами. Экспериментально установлены константы скорости окисления Fe^{2+} кислородом воздуха и озоном в водах гидрокарбонатного типа и в водах, содержащих растворенные органические вещества гумусового происхождения. Определены размеры коллоидных частиц. Установлено значение pH, приводящее к разрушению коллоидных систем.

Несмотря на обилие водных объектов на территории Западной Сибири – реки, озера и водохранилища, для питьевого водоснабжения используются, в основном, подземные воды [1, 2]. Это связано с тем, что поверхностные воды являются экологически незащищенными от антропогенного воздействия. Однако, качество подземных вод в естественных природных условиях по ряду показателей не отвечают нормативным требованиям, что ограничивает их использование не только для питьевых целей, но и для хозяйственного потребления. Разнообразие химического состава подземных вод предполагает различные подходы при выборе технологии подготовки, как питьевой воды, так и воды для хозяйственных целей. Переработка воды подземных источников в питьевую является актуальной задачей настоящего времени.

Содержание примесей в подземных водах зависит от места расположения источника. Так, подземные воды Западно-Сибирского региона содержат повышенную концентрацию железа, марганца, кремния, ионов аммония и сероводорода, углекислоты и растворенных органических веществ. Основной примесью, влияющей на качество подземных вод, является железо. Обогащение подземных вод железом происходит вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов и пород, запасы которых обнаружены на территории Западной Сибири. Согласно [3], основной состав железной руды представлен лимонитом и железным шпатом. Лимонит это смесь нескольких минералов, состоящих из гидроксида железа с преобладанием гетита (FeOOH), а также оксидов кремния и алюминия. Железный шпат ($FeCO_3$) состоит из FeO на 62,01 % и CO_2 на 37,99 %. Согласно литературным данным [4] эффективное растворение железистых минералов происходит под действием углекислоты и кислот гумусового ряда, которые содержатся в слабокислых болотных и почвенных водах северных регионов России.

Было показано [5, 6], что железосодержащие подземные воды по способности к образованию фильтруемых осадков при аэрации, можно разделить на два типа.

Первый тип – это воды гидрокарбонатного состава, в которых железо находится в виде гидрокарбоната железа. В дальнейшем обозначим воду гидрокарбонатного состава, как вода I типа. В табл. 1 (колонка 3) приведен химический состав воды I типа.

Второй тип – это воды, в которых гидрокарбонатное железо находится в присутствии растворенных органических веществ. В дальнейшем обозначим воду такого состава, как вода II типа. В табл. 1 (колонка 4) показан химический состав воды II типа.

Окислительно-востановительный потенциал (Eh) для воды I и II типа имеет отрицательное значение и находится в пределах –40...–120 мВ. Практически не удалось установить более узкий диапазон значений Eh, характеризующих воду I и II типа. В зависимости от места отбора пробы это значение находится в указанных пределах.

***Таблица 1**. Химический состав и показатели скважинных вод Западно-Сибирского региона*

Компоненты и показатели	Единицы измерений	Вода I-го типа	Вода II-го типа
pH		6,8...7,7	6,0...7,0
Eh	мВ	40... 120	-40...-120
Цветность	град.	10...45	30...150
Железо общее	мг/л	0,88...27,0	1,0...25,0
Натрий	мг/л	10,0...35,0	7,7...25,0
Калий	мг/л	0,8...10,0	1,32...5,0
Марганец (II)	мг/л	0,10...1,35	0,03...0,75
Гидрокарбонаты	мг/л	280,0...800,0	30,0...360,0
Жёсткость общая	моль/м^3	4,5...13,0	0,5...6,0
Перманганатная окисляемость	мгO_2/л	0,9...3,0	3,0...14,0
Кремний	мг/л	4,5...16,0	10,0...28,0
Аммиак и ионы аммония	мг/л	0,58...1,50	1,50...8,5
H_2S	мг/л	Менее 0,05	0,05...1,5
Соотношение Ca^{2+}/Mg^{2+}		4:1	1:1 или 2:1
Медь	мг/л	0,002...0,040	0,003...0,140
Цинк	мг/л	0,00...0,082	0,0015...0,050
Свинец	мг/л	0,002...0,006	0,002...0,009

Как видно из табл. 1, наиболее характерными показателями воды I типа являются повышенная концентрации солей жесткости. Соотношение концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в таких водах примерно 4:1, а содержание гидрокарбонатов находится в пределах от 280 до 800 мг/л. Количество органических веществ, определенных по значению перманганатной окисляемости, составляет 0,9...3,0 мгO_2/л.

Было показано [7], что в подземных водах Западно-Сибирского региона железо содержится только в виде двухвалентного иона Fe^{2+}. Это обусловлено протеканием реакций растворения железосодержащих пород и наличием восстановительной среды. В воде гидрокарбонатного состава при выходе ее на поверхность, после окисления кислородом воздуха, образуется осадок в виде $Fe(OH)_3$ по уравнению:

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 \downarrow + 8CO_2 \uparrow$$

Для получения питьевой воды из воды I типа используют, ставшие уже классическими, методы окисления и фильтрование. В настоящее время очистка воды по схеме аэрация-фильтрование получила название упрощенной аэрации. По этой схеме работает большинство станций водоподготовки.

Вода II типа имеет более низкое значение pH, пониженное содержание солей жёсткости. Она отличается повышенной цветностью и большим значением перманганатной окисляемости, что указывает на присутствие органических примесей. В воде такого состава после аэрации при отстаивании образуется осадок только из гидрокарбонатного железа, а часть соединений железа практически не образует фильтруемых осадков. Присутствие устойчивых соединений железа, связанных с растворенными органическими веществами, является основной особенностью подземных вод Западно-Сибирского региона.

Целью настоящей работы является изучение коллоидных систем в подземных водах, определение кинетических параметров окисления Fe(II), размеров коллоидных частиц и влияние pH на их коагуляцию. Исследование особенностей химического состава подземных вод проводили в Томском политехническом университете и в Германии в Университете г. Карлсруэ.

Методика эксперимента

Для исследований были выбраны воды I и II типа, отобранные с глубины 150...200 м. Эксперименты проводили, как на месте отбора воды, так и в лабораторных условиях. Температура подземных вод на месте отбора составляла 279...284 K. Катионный и анионный состав скважинной воды определяли методом химического анализа в соответствии с ГОСТ Р 51232-98. Концентрации Fe(II) и $Fe_{общ}$ определяли колориметрическим методом с о-фенантролином и сульфосалициловой кислотой соответственно. Полный анализ катионного состава примесей был получен с использованием плазменного оптического эмиссионного спектрометра ICP-OES фирмы Varian.

Распределение частиц по размерам и измерение ζ-потенциала для образцов подземных вод были получены на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Размер частиц в этом методе определяется по динамическому рассеянию света (угол рассеяния 173°). Значение ζ-потенциала рассчитано по уравнению Смолуховского из электрофоретической подвижности μ:

$$\mu = \zeta(\varepsilon_0\varepsilon)/\eta,$$

где: μ – электрофоретическая подвижность, η – вязкость среды, ε_0 – абсолютное значение диэлектрической проницаемости вакуума, ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды. Электрофоретическая подвижность μ определялась в этом методе при помощи техники доплеровского электрофореза.

Определение органических веществ в воде проводили методом химического анализа по значению перманганатной окисляемости, хроматографическими методами по измерению общего органического углерода – TOC (Total Organic Carbon) и растворенного органического углерода – DOC (Dissolved Organic Carbon).

Регистрацию спектров оптического поглощения в диапазоне 200...500 нм проводили с использованием спектрофотометра SPECORD M-40.

Значения pH и Eh определяли с помощью портативного анализатора воды Water Test фирмы HANNA.

Для фильтрации исследуемых вод использовали бумажные фильтры «синяя лента» с размером пор 3000...5000 нм и мембраны фирмы «Millipore» с размерами пор 400 и 1200 нм.

Окисление ионов двухвалентного железа проводили кислородом воздуха и озоном. Для получения озона использовали малогабаритный озонатор, разработанный в Томском политехническом университете, в основу работы которого положено комбинированное применение принципов генерации озона ВЧ-барьерным разрядом с магнитным компрессором мощности [8]. Максимальная производительность озонатора составляла 1 г/ч.

Результаты и их обсуждение

1. Окисление Fe(II) кислородом воздуха и озоном

Исследования выполнены на реальных скважинных водах I и II типа. Обработку исследуемых вод озоном и кислородом воздуха проводили в барботажном реакторе, представляющем собой стеклянный цилиндр, в который помещена газоотводная трубка с рассекателем. В качестве рассекателя использовали керамическую насадку со средним диаметром пор 120 мкм. Скорость подачи воздуха и озоно-воздушной смеси составляла 1 л/мин. Производительность озонатора при таких условиях была 0,8 г/ч. Объем обрабатываемой пробы – 500 мл.

Анализ на содержание Fe(II) выполняли по стандартной методике с о-фенантролином [9].

Эксперимент по окислению Fe(II) в воде проводили при атмосферном давлении и температуре 283 К. Выбор температуры обусловлен тем, что ее значение в скважинных водах в зависимости от места отбора, составляет 279...284 К. Водородный показатель (pH) воды I типа имеет значение 6,9±0,2, для воды II типа – 6,4±0,2.

На рис. 1 представлены экспериментальные значения концентраций Fe(II), полученные при аэрации.

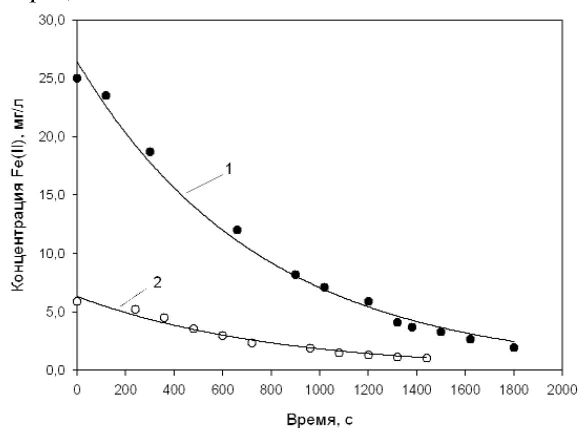


Рис. 1. *Изменение концентрации Fe(II) при аэрации (283 K). Вода: 1) I типа, 2) II типа*

Приведенные зависимости описываются уравнением:

$$C = C_0 e^{-kt},$$

где C_0 и C – начальная и текущая концентрации ионов Fe(II), моль/л, k – константа скорости, с$^{-1}$, t – время окисления, с.

Константы скоростей окисления Fe(II) при аэрации, рассчитанные по этому уравнению, равны: для воды I типа – $1{,}35 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$, для воды II типа – $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$, т. е. можно считать, что полученные константы практически одинаковы и не зависят от типа аэрируемой воды.

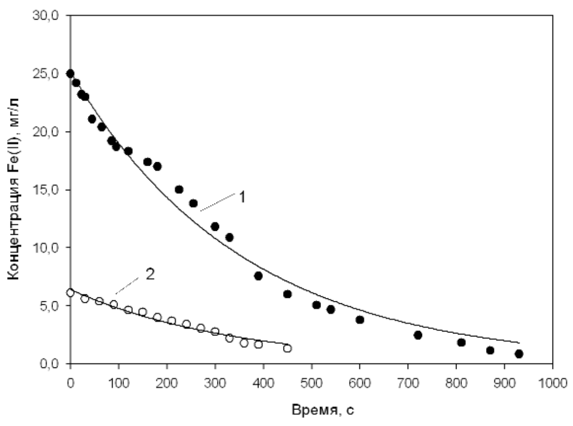


Рис. 2. *Изменение концентрации Fe(II) при озонировании (283 K). Вода: 1) I типа, 2) II типа*

На рис. 2 приведены кинетические зависимости изменения концентрации Fe(II) от времени озонирования для этих же типов вод.

Изменения концентрации Fe(II) от времени озонирования описываются тем же уравнением, что и при окислении кислородом воздуха. Рассчитанные значения констант скоростей окисления Fe(II) при озонировании для воды I и II типа равны $2{,}81 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}85 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ соответственно. Близкие значения констант позволяют считать, что скорость окисления Fe(II) озоном в исследуемых водах одинакова и не зависит от того, в какой форме находится железо.

Полученные значения констант свидетельствуют о том, что эффективность окисления Fe(II) озоном в 2 раза выше, чем кислородом воздуха.

После полного окисления Fe(II) исследуемые воды отстаивали в течение 20 мин и фильтровали через бумажный фильтр. Полученные экспериментальные данные показали, что в воде I типа происходит практически полное удаление соединений железа. Так, при исходном его содержании 25,0 мг/л в фильтрате остается не более 0,25 мг/л. Удаление железа из воды II-типа, при аналогичных условиях обработки, происходит только частично. Содержание железа снижается с 6,0 до 1,5 мг/л. Частичное удаление соединений железа из воды II типа обусловлено её гидрокарбонатной составляющей. Оставшаяся часть железа не образует осадка и находится в виде взвеси.

Как было отмечено выше, вода II типа характеризуется повышенным содержанием растворенных органических веществ. По всей вероятности, они и не позволяют частицам $Fe(OH)_3$ коагулировать до образования фильтруемого осадка, т. е. проявляется защитное действие растворенных органических веществ [10].

2. Определение размеров коллоидных частиц

Эксперименты по фильтрации воды после полного окисления Fe(II) и отстаивания показали, что в воде I типа железо в виде $Fe(OH)_3$ образует осадок, который можно удалить с использованием обычного бумажного фильтра с размером пор 3000...5000 нм. В воде II типа содержится железо в виде гидрокарбоната и железа, связанного с растворенными органическими веществами. После полного окисления Fe(II) и отстаивания гидрокарбонатное железо выпадает в осадок, а железо, связанное с органическими веществами, остается в растворе в виде коллоидных частиц. Для определения размера этих частиц была взята вода II типа с параметрами, приведенными в табл. 2.

Концентрация органических веществ в воде, определенная по значению перманганатной окисляемости и с использованием метода жидкостной хроматографии (DOC), показали хорошее совпадение результатов, табл. 2.

Таблица 2. *Параметры воды II типа, взятой для определения размера частиц*

Цветность, град.	Концентрация, мг/л						
	Перманганатная окисляемость	DOC	$Fe_{общ.}$	Mn^{2+}	Si	Ca^{2+}	Mg^{2+}
50	5,7	5,9	1,5	0,25	14,5	34,8	7,8

Для удаления частиц, способных образовывать осадок исследуемую воду предварительно фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 1200 нм. На рис. 3 приведено распределение частиц по размерам после фильтрации.

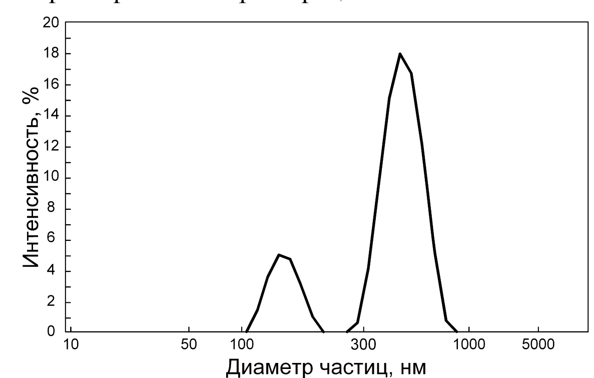


Рис. 3. *Распределение коллоидных частиц по размерам в воде II типа*

Из рис. 3 видно, что в фильтрате содержатся частицы двух типов – с максимумом распределения на 460 и 130 нм. Значение ζ-потенциала оказалось равным –17 мВ.

Для разделения частиц указанных размеров использовали мембрану фирмы «Millipore» с размером пор 400 нм. После фильтрации воды через такую мембрану был выполнен анализ на содержание железа и органических веществ в исходном растворе и фильтрате. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Таблица 3. *Концентрация $Fe_{общ.}$ и органических веществ до и после фильтрации*

Проба	Концентрация, мг/л		
	$Fe_{общ}$	Перманганатная окисляемость	DOC, мг/л
Исходная	1,50	5,7	5,9
После фильтрации	0,11	5,3	5,4

Из табл. 3 видно, что в результате фильтрации концентрация растворенных органических веществ изменяется незначительно, а концентрация железа меняется с 1,5 мг/л в исходном растворе до 0,11 мг/л в фильтрате. Из этого эксперимента следует, что фильтрация через мембранный фильтр 400 нм приводит к разделению коллоидных систем на дисперсную фазу $Fe(OH)_3$ и дисперсионную среду, содержащую растворенные органические вещества. После смыва $Fe(OH)_3$, оставшегося на мембране, дистиллированной водой в полученном растворе наблюдается образование осадка. Это свидетельствует о том, что в этом растворе отсутствуют органические вещества, обладающие защитным действием.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в воде II типа коллоиды, состоящие из Fe $(OH)_3$ и растворенных органических веществ хорошо разделяются при прохождении через мембранные фильтры соответствующей пористости.

3. Влияние pH на коагуляцию $Fe(OH)_3$, в воде II типа

Известно, что агрегативная устойчивость коллоидных систем существенно зависит от pH среды [10]. Способность к коагуляции соединений железа, связанных с растворенными органическими веществами, к изменению pH среды была изучена в диапазоне pH 8,2...11,0. Используемые значения pH достигали стандартными буферными растворами (табл. 4).

Таблица 4. *pH растворов и реактивы, обеспечивающие их заданные значения*

pH растворов			
8,2±0,2	8,9±0,2	9,8±0,2	11,0±0,2
62,0 мл Na_2BO_4 38,0 мл 0,1 М HCl	85,0 мл Na_2BO_4 15,0 мл 0,1 М HCl	59,5 мл Na_2BO_4 40,5 мл 0,1 М NaOH	0,2 М KCl 0,2 М NaOH

Для исследования была взята вода II типа после полного окисления Fe(II), содержащая коллоидные частицы. Изменения, происходящие в растворе при различных pH, регистрировали на спектрофотометре SPECORD M-40 в диапазоне длин волн 200...500 нм в кварцевой кювете с поглощающим слоем 2 см. На рис. 4 приведены спектры оптического поглощения исходного раствора (спектр 1) и этого же раствора с pH 11,0 при различном времени отстаивания.

Предварительно было показано, что спектры воды с pH 8,2, 8,9 и 9,8, выдержанные в течение 24 ч, не отличаются от спектра исходной воды. В процессе отстаивания раствора с pH 11,0 наблюдается образование осадка. Через 24 ч раствор становится прозрачным и характеризуется спектром 5, рис. 4. Анализ осадка, выпавшего из раствора после отстаивания, показал, что он содержит ионы Fe(III).

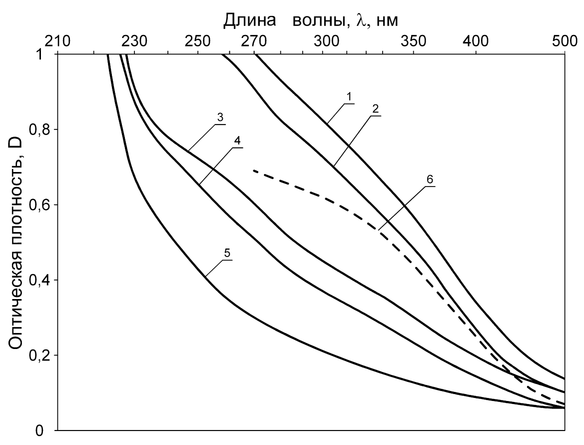


Рис. 4. *Спектры оптического поглощения воды II-типа: 1) исходного раствора; 2) исходного раствора при pH=11,0 и выдержанного 1 ч; 3) 2 ч; 4) 4 ч; 5) 24 ч; 6) разница между спектрами 1 и 5*

Из разностного спектра 6 и изменения концентрации железа в растворе был определен коэффициент экстинкции при λ=300 нм коллоида, содержащего Fe(III). Он оказался равный $1,3\cdot10^4$ л/моль·см.

Полученные экспериментальные результаты позволяют разделить механизм коагуляции коллоидов, содержащих частицы $Fe(OH)_3$ в водах I и II типа. Для воды, содержащей железо в гидрокарбонатной форме, процесс коагуляции начинается с pH 6,1 и ускоряется с увеличением pH [11]. В воде II типа процесс коагуляции происходит в два этапа. При pH 6,1 начинает коагулировать железо в гидрокарбонатной форме, а остальная часть $Fe(OH)_3$ начинает коагулировать только при pH 11,0 и выше. Эта особенность связана с тем, что при pH 11,0 происходит снижение защитного действия растворенных органических веществ.

Выводы

1. Показано, что основной особенностью подземных вод Западно-Сибирского региона является наличие соединений железа и растворенных органических веществ, способных образовывать устойчивые коллоидные системы.
2. Показано, что константы скорости окисления Fe(II) в водах I и II типа имеют близкие значения и составляют: при аэрации $(1,25...1,35)\cdot10^{-3}$ c^{-1}, при озонировании $(2,81...2,85)\cdot10^{-3}$ c^{-1}. Это позволило предположить, что механизм окисления Fe(II) в рассмотренных водах одинаков.
3. Установлено, что коллоидные системы воды II типа содержат частицы с размерами от 300 до 1000 нм, обладающие низкой коагуляционной способностью из-за защитного действия растворенных органических веществ.
4. Обнаружено, что в воде II типа коллоиды при прохождении через мембранные фильтры соответствующей пористости разделяются на $Fe(OH)_3$ и растворенные органические вещества.
5. Показано, что в водах II типа, начиная с pH 11,0, происходит коагуляция $Fe(OH)_3$ вследствие снижения защитного действия растворенных органических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зекцер И.С., Язвин Л.С. Ресурсы подземных вод и их использование // Водные проблемы на рубеже веков. – М.: Наука, 1999. – С. 80–91.
2. О состоянии водных ресурсов Российской Федерации в 2002 году // Государственный доклад. – М.: НИА-Природа, 2003. – 166 с.
3. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. – М.: Недра, 1996. – 425 с.
4. Труфанов А.И. Формирование железистых подземных вод. – М.: Наука, 1982. – 131 с.
5. Яворовский Н.А., Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Пушникова Т.А. Особенности химического состава подземных источников Томской области. – Томск: Изд. дом «Цхай и К», 2005. – 648 с.
6. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. Окисление различных форм соединений железа в скважинных водах // Высокоразбавленные системы: массоперенос, реакции и процессы: Матер. нем.-рус. семинара 15–17 октября 2005 г. – Томск, 2005. – 107 с.
7. Serikov L.V., Shiyan L.N., Tropina E.A. Oxidation of different forms of iron compositions in the underground water // 8th Korea-Russia Intern. Symp. on Science and Technology. – 26 Jun.–3 Jul. 2004. – Tomsk, 2004. – V. II. – P. 82–84.
8. Serikov L.V., Shiyan L.N., Khasanov O.L, Lukanin A.A. The improvement of accuracy of ozone in water determination // 2th Korea-Russia Intern. Symp. on Science and Technology. – 30 Aug.–5 Sept. 1998. – Tomsk, 1998. – P. 143–144.
9. Фомин Г.С. Вода. Контроль химический, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Протектор, 1995. – 624 с.
10. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
11. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.